

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-323968

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

C07C265/04
C07C263/20

(21)Application number : 08-142681

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 05.06.1996

(72)Inventor : MATSUHIRA SHINYA
TSUTSUMI TATSUNORI
MORIKAWA KOHEI

(54) PURIFICATION OF ISOCYANATE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To markedly reduce the concentration of hydrolyzable chlorine as an impurity in an isocyanate compound being in wide use as a raw material for coating materials, adhesives, molded products, etc.

SOLUTION: A crude isocyanate compound containing hydrolyzable chlorine is treated with an epoxy compound in the presence of amine(s) to obtain the objective isocyanate compound reduced in the hydrolyzable chlorine content. In this case, the amine(s) is pref. at least one kind selected from among 4-15C trialkylamines, compounds of the formula, $[H_2N-(CH_2CH_2NH)_n-H]$ ((n) is an integer of ≥ 2) and 2-(1-3)C alkyl-4-(1-3)C alkylimidazoles, and it is preferable that the amount(s) of the amine(s) to be used is 0.2-2 equivalent times that of the hydrolyzable chlorine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.09.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-023862

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.10.2006

[Date of extinction of right]

JP A 9-323968

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of reducing the hydrolysis nature level of chlorine which is an impurity in the isocyanate compound currently widely used as raw materials, such as a coating, adhesives, and molding, in more detail about the purification approach of an isocyanate compound.

[0002]

[Background of the Invention] Reactivity of an isocyanato group with the compound which has active hydrogen like the compound which has substituents, such as the 1st class or the 2nd class amino group, and a hydroxyl group, is high, and the compound (isocyanate compound) which has this isocyanato group is used for many applications, such as a coating, adhesives, and a molding material, and is a very important raw material compound on industry.

[0003] This isocyanate compound is manufactured by usual except for a special example by the reaction of a compound with the 1st class amino group or its salt (example: a hydrochloride, carbonate), and a phosgene.

[0004] Among the above-mentioned isocyanate compounds, 2-isocyanato ethyl methacrylate is manufactured also by the reaction of 2-isopropenyl oxazoline and a phosgene (JP, 54-5921, A), and methacryloyl isocyanate can be manufactured by the reaction of a methacrylic-acid amide and oxalyl dichloride [Progress in Organic Coatings, 20 (1992), and p. 471].

[0005] Thus, the chlorine compound is usually contained in the isocyanate compound manufactured by the reaction using chlorine compounds, such as a phosgene and oxalyl dichloride, as an impurity.

[0006] the isocyanate compound (a rough isocyanate compound --) containing the impurity which carries out a byproduction at the time of manufacture of such an isocyanate compound, and is generally called "hydrolysis nature chlorine" an impurity content isocyanate compound -- saying, if the derivative which will serve as catalyst poison if it uses especially for an urethane-ized reaction, and is obtained from such

JP A 9-323968

a rough isocyanate compound is used for a polymerization reaction etc. When the product obtained may color and such a polymer is used as an electronic ingredient, the effect which various kinds -- corrosion may occur in the electronic parts obtained -- do not have appears.

[0007] For this reason, various methods of reducing the hydrolysis nature chlorine content in the above-mentioned isocyanate compound are proposed conventionally. for example, to JP, 53-119823, A The approach of carrying out long duration mixing of a hydrolysis nature chlorine content isocyanate compound and the detailed alkali-metal carbonate under an elevated temperature is indicated. To JP, 59-172450, A After adding and heat-treating zincky carboxylate and a hindered phenol system anti-oxidant to a hydrolysis nature chlorine content isocyanate compound, The approach of distilling is indicated. In a U.S. Pat. No. 3465023 number After compounding isocyanate in an insoluble solvent in water, the approach of washing in a sodium-hydrogencarbonate water solution is indicated. To German JP, 2249375, B The method of processing the polymethylene polyphenyl isocyanate containing hydrolysis nature chlorine with an epoxy compound is indicated.

[0008] Moreover, as an approach of not using drugs, such as the above-mentioned alkali-metal carbonate, after making JP, 61-161250, A evaporate a hydrolysis nature chlorine content isocyanate compound, the method of refining an isocyanate compound is shown to it by by making it condense at the temperature of 70 degrees C or more.

[0009] however, by the approach proposed until now As a hydrolysis nature chlorine content cannot fully decrease, the trouble which should solve versatility exists in carrying out industrially, for example, it is indicated by above-mentioned JP, 53-119823, A By the approach of mixing at an elevated temperature, a hydrolysis nature chlorine content isocyanate compound and an alkali-metal carbonate As separation with the isocyanate compound after processing and a carbonate is difficult, and generating of a loss is not avoided and it is shown in a U.S. Pat. No. 3465023 number By the approach of washing in a sodium-hydrogencarbonate water solution, white insoluble matter deposits on the boundary of a solvent phase and the aqueous phase, and there is a trouble that future separation actuation is made troublesome or it becomes the cause of contamination of equipment. Moreover, by these approaches [like], there is fear of contamination of the isocyanate compound by sodium ion, and even if this sodium ion content is the minute amount level of ppm order (1/1 million), in using this isocyanate compound for example, for an electronic ingredient, it will become a big problem.

[0010] Although reducing a hydrolysis nature chlorine content effectively was called for preventing the polymerization reaction of these isocyanate compounds when the isocyanate compound which has carbon and a carbon double bond especially was refined, about such carbon and a carbon double bond content isocyanate compound, there was no purification approach which can be satisfied until now.

JP A 9-323968

[0011] It is shown to the U.S. Pat. No. 4310688 number by processing the methylene chloride solution of the isocyanato ethyl methacrylate containing 0.21% of hydrolysis nature chlorine with a vicinal epoxy group content compound (example: 1, 2-butylene oxide) that a hydrolysis nature chlorine content can be reduced to 0.05%. However, this approach of the purification isocyanate compound which did not pass at most for a hydrolysis nature chlorine content to be reduced to hundreds of ppm, but was obtained by such approach was insufficient for, for example, using for the application of an electronic ingredient which was mentioned above.

[0012]

[Objects of the invention] This invention reduces and removes efficiently the hydrolysis nature chlorine which the trouble accompanying the above conventional techniques was solved, and it considers as **, and was contained as an impurity in the rough isocyanate compound, or has been combined with this isocyanate compound, can obtain the isocyanate compound of a high grade with sufficient yield, and aims at offering the purification approach of the isocyanate compound which can moreover be carried out easily industrially.

[0013] Moreover, this invention aims at offering conventionally the purification approach of an isocyanate compound which it is suitable for purification of the aliphatic series system isocyanate compound with which removal of hydrolysis nature chlorine was made difficult, and is suitable for purification of an aliphatic series system isocyanate compound with especially a polymerization nature double bond.

[0014]

[Summary of the invention] by the purification approach of the isocyanate compound concerning this invention, it is characterized by obtaining the isocyanate compound with which the hydrolysis nature chlorine content was reduced by hydrolysis nature chlorine's containing (or -- joining together), and processing a **** isocyanate compound with an epoxy compound under existence of amines.

[0015] In the desirable mode of this invention, as for the above-mentioned isocyanate compound, it is desirable to have the isocyanato group combined with aliphatic series carbon, and it is desirable to have carbon and a double bond between carbon.

[0016] As for the above-mentioned amines, in the desirable mode of this invention, it is desirable that they are at least one or more sorts of compounds chosen from among the compound expressed with trialkylamine (however, the carbon numbers of this alkyl group are 4-15.) and the following type [A] and the 2-alkyl-4-alkyl imidazole (however, the carbon numbers of this alkyl group are 1-3 independently, respectively.).

[0017]

$H_2-N-(CH_2CH_2NH)_n-H$ [A]

(n shows two or more integers among a formula [A].)

Moreover, it is desirable to use the above-mentioned amines in the amount of 0.2 -

JP A 9-323968

2 double equivalent of hydrolysis nature chlorine in this invention, and, as for an epoxy compound, it is desirable to use with the one to 5 time equivalent of hydrolysis nature chlorine.

[0018] In the purification approach of the isocyanate compound concerning such this invention, the isocyanate compound remarkable [hydrolysis nature chlorine] and reduced can be efficiently obtained with sufficient yield, without having a bad influence on the quality of an isocyanate compound, since the rough isocyanate compound which hydrolysis nature chlorine contained or was combined is processed with the epoxy compound under existence of the amines as a catalyst (under coexistence). And such a purification approach can be enforced easily industrially.

[0019]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the purification approach of the isocyanate compound concerning this invention is explained concretely.

[0020] By the purification approach of the isocyanate compound concerning this invention, the isocyanate compound with which the hydrolysis nature chlorine content was reduced has been obtained by processing the rough (it only saying "hydrolysis nature chlorine having contained" or "it having joined together" in this invention) isocyanate compound which hydrolysis nature chlorine contained or was combined with an epoxy compound under existence of amines.

The hydrolysis nature chlorine which should carry out separation removal contained in the rough isocyanate compound with which purification is presented in [rough isocyanate compound] this invention, or it has combined with it. As an isocyanate compound in such a rough isocyanate compound, especially as long as it has an isocyanato group ($-N=C=O$) in a molecule, it is not limited, but you may have the aliphatic hydrocarbon radical, the aromatic hydrocarbon radical, the ester bond, the sulfonyl group, etc. further.

[0021] As such a rough isocyanate compound As mentioned above, for example, a **:methacrylic-acid-2-aminoethyl ester hydrochloride or 2-isopropenyl oxazoline, 2-isocyanato ethyl methacrylate which it was obtained by the reaction with a phosgene and hydrolysis nature chlorine combined, : ** It is obtained by the reaction of a methacrylic-acid amide and oxalyl dichloride. Others, ** which are methacryloyl isocyanate which hydrolysis nature chlorine combined : The phenyl isocyanate which the hydrolysis nature chlorine obtained by making a phosgene act on aromatic amine (example: aniline) or its hydrochloride combined, ** : the aliphatic series diisocyanate which the hydrolysis nature chlorine obtained by making a phosgene act on the hydrochloride of fatty amine (example: isophorone diamine) combined is mentioned.

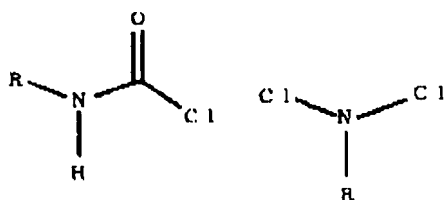
[0022] In such a rough isocyanate compound hydrolysis nature chlorine As indicated by 5.7 of a JIS K 1556~tolylene diisocyanate test method [for example,] It is what is defined as chlorine by which a quantum is carried out when potentiometric titration

JP A 9-323968

is carried out using a silver nitrate solution, after processing a rough isocyanate compound with a methanol. Not as a single compound but as an example The detail is unknown, although possibility of existing in the following forms can be considered when it expresses an isocyanate compound as R-NCO.

[0023]

[Formula 1]



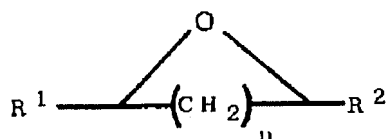
[0024] Especially the purification approach of the isocyanate compound concerning this invention is suitable for purification of the isocyanate compound which has carbon and a carbon double bond (unsaturated bond) as shown in the above-mentioned ** and **, and what the aliphatic hydrocarbon radical has combined (example: 2-isocyanato ethyl methacrylate) is suitable for it to an isocyanato group as an isocyanate compound. Although there is especially no limitation, a thing with as much as possible little the hydrolysis nature chlorinity is desirable to the hydrolysis nature chlorine content in such a rough isocyanate compound, for example, that in which hydrolysis nature chlorine is preferably contained in the amount of about 100-5,000 ppm 20 to 20,000 (20,000) ppm is used for it into the rough isocyanate compound which should be processed.

What has the larger boiling point difference of this epoxy compound and the isocyanate compound refined and obtained as a [epoxy compound] epoxy compound is advantageous in the case of the separation purification mentioned later, and it is usually desirable for 5 degrees C or more of the boiling point difference to be 20 degrees C or more preferably.

[0025] As an epoxy compound, especially as long as it has an epoxy group in intramolecular, it is not limited, for example, aliphatic series or alicycle group alkylene oxide, epoxidation fatty acid ester, an epoxidation glyceride, etc. are mentioned. Moreover, the description of this epoxy compound object may be any of a liquid and a solid-state in ordinary temperature (20 degrees C).

[0026] As aliphatic series alkylene oxide, it is following type [B]: [0027].

[Formula 2]



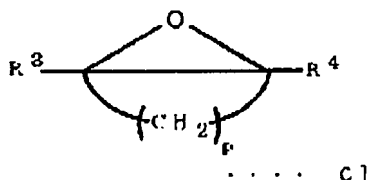
. . . . [B]

JP A 9-323968

[0028] R1 and R2 show a hydrogen atom and a with a carbon number of about one to ten alkyl group independently among [formula [B]], respectively, and n shows about zero to two integer.] It comes out, and it is shown and, specifically, ethyleneoxide (R1=R2=H, n= 0), trimethylene oxide (R1=R2=H, n= 1), butylene oxide (R1=R2=CH3, n= 0), etc. are mentioned.

[0029] As alicycle group alkylene oxide, it is following type [C]: [0030].

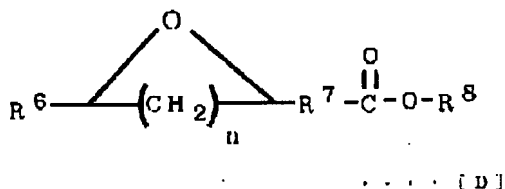
[Formula 3]



[0031] Among [formula [C]], even when R3 and R4 show a hydrogen atom and a with a carbon number of about one to ten alkyl group and it is mutually the same, you may differ and p shows about one to six integer.] It is come out and shown and, specifically, cyclohexene oxide (R3=R4=H, p= 4), cyclopentene oxide (R3=R4=H, p= 3), etc. are mentioned.

[0032] As epoxidation fatty acid ester, it is following type [D]: [0033].

[Formula 4]

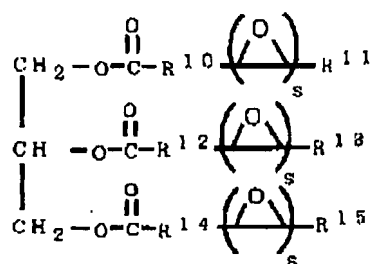


[0034] R6 shows the chain-like hydrocarbon group of the with a carbon number of about one to 15 saturation which may have a hydrogen atom or branching, or partial saturation among a formula [D]. [-- R7 the chain-like hydrocarbon group of the with a carbon number of about one to 15 saturation which may have ether linkage (-O-), or partial saturation is shown, R8 shows the chain-like hydrocarbon group of with a carbon number of about one to ten saturation, or partial saturation, and n shows about zero to six integer.] It is come out and shown and, specifically, with a molecular weight of about 400 to 500 epoxidation fatty acid ester, such as epoxidation stearic acid alkyl (R6=CH3(CH2) 7, R7=(CH2) 7, an R8= alkyl group, n= 0), is mentioned.

[0035] As an epoxidation triglyceride, it is following type [E]: [0036].

[Formula 5]

JP A 9-323968



. . . . [E]

[0037] [-- R10, R12, and R14 show chain (branching)-like hydrocarbon association which may have other linkage independently, respectively and which may have the with a carbon number of about one to 15 unsaturated bond among a formula [E], and R11, R13, and R15 show the chain (branching)-like hydrocarbon group of with a carbon number of about one to ten saturation, or partial saturation independently, respectively. s shows 0 or 1 to its the independence of its, and at least one of three s shows 1.] Epoxidation triglyceride [molecular weight which trickles hydrogen peroxide solution into the bottom of existence of an acid catalyst, and is specifically [it is come out and shown and] obtained in solvents, such as an acetic acid and a formic acid, in fats and oils, such as soybean oil and cotton seed oil, : About 500-1500, iodine number:2-14, and about [oxirane acid quantum:2-15%] thing] are mentioned.

[0038] In addition, after making an epoxy compound react with the hydrogen chloride of a known amount, the oxirane acid quantum in an epoxy compound titrates a part for an excess with the alkali standard solution, and a quantum is carried out by measuring a titration value with a blank value.

[0039] this invention -- these epoxy compounds -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use. Among the above-mentioned epoxy compounds, epoxidation fatty acid ester [D] and an epoxidation triglyceride [E] are used preferably.

[0040] An epoxy compound hits 1Eq (one mol of chlorine atoms) of hydrolysis nature chlorine, and it is desirable to be preferably used in the amount of 1.5-3Eq 1-5Eq. The amount of the epoxy compound used cannot fully remove efficiently the hydrolysis nature chlorine in a rough isocyanate compound in less than 1Eq per 1Eq of hydrolysis nature chlorine, but the effectiveness has it, and even if it uses in the amount exceeding 5Eq, more than it, the addition effectiveness does not go up but becomes uneconomical. [small]

[0041] in addition, the mol of the oxygen atom (oxirane oxygen) which contains the number of equivalent of an epoxy compound in this epoxy compound and which constitutes the epoxy group -- a number is calculated as the number of equivalent.

[0042] Although any of each amine of the 1st class, the 2nd class, and the 3rd class are sufficient, and the shape of a chain, the letter of branching, or annular are sufficient as [amines] amines, and you may have alicycle and ring structure and you

JP A 9-323968

may have two or more at least one amino group in chain-like amines, a thing as shown in following [A] - [VIII], respectively is preferably used in this invention.

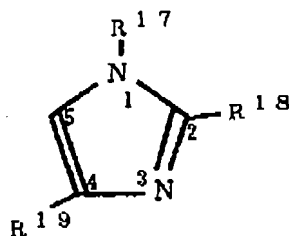
[0043] As the 1st class amine, it is the following type [A], for example. :

$H_2N-(CH_2CH_2NH)_n-H$ [A]

[-- the inside of a formula [A], and n -- two or more integers -- the integer of 2-4 is shown preferably.] It is come out and shown and, specifically, triethylenetetramine (n= 3) etc. is mentioned.

[0044] As secondary amine (annular), it is following type [F] ($R_{17} \neq H$): [0045], for example, for example as the following type [F] ($R_{17} = H$) and tertiary amine (annular).

[Formula 6]

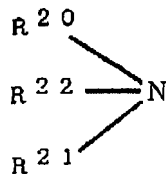


... [F]

[0046] [-- the inside of a formula [F], and R_{17} , R_{18} and R_{19} -- respectively -- independent -- hydrogen and carbon numbers 1-20 -- the about one to three shape of a chain, the letter alkyl group of branching, a cyano ethyl group, an aminoethyl radical, a cyano ethylamino ethyl group, a trimellitate radical, a diamino thoriadiny ethyl group, benzyl, a phenyl group, etc. are shown preferably.] It is come out and shown, and 2-ethyl-4-methylimidazole, 4-ethyl-2-methylimidazole, 2, 4-dimethyl imidazole, 2, 4-diethyl imidazole, an imidazole, 2-methylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole, etc. are mentioned, and, specifically, 2-ethyl-4-methylimidazole, 4-ethyl-2-methylimidazole, 2, 4-dimethyl imidazole, 2, and 4-diethyl imidazole is used preferably.

[0047] Moreover, as tertiary amine (the shape of a chain), it is following formula [G]: [0048], for example.

[Formula 7]



... [G]

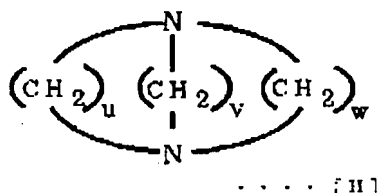
[0049] [-- the inside of a formula [G], and R_{20} , R_{21} and R_{22} -- respectively --

JP A 9-323968

independent -- carbon numbers 1-20 -- the about four to 15 shape of a chain and the letter alkyl group of branching are shown preferably, and all of R20, R21, and R22 are the same radicals preferably.] It is come out and shown and, specifically, trioctylamine (R20, R21, R22=C8H15 set), triethylamine (R20, R21, R22=C2H5 set), Tri n butylamine (R20, R21, R22=n-C4H9 set), etc. are mentioned.

[0050] Moreover, as tertiary amine (annular), it is following type [H]: [0051], for example.

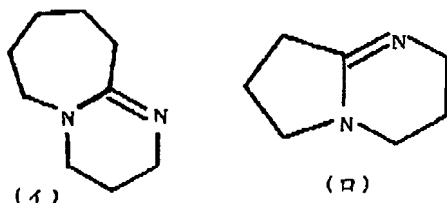
[Formula 8]



[0052] [-- the inside of a formula [H], and u, v and w -- respectively -- independent -- 1-5 -- about one to three integer is shown preferably, and all of u, v, and w are the same number preferably.] It is come out and shown and, specifically, DBU (1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene) shown by following type (**) else [, such as triethylenediamine (u, v w = 2:1, 4-diazabicyclo [2.2.0] octane),], DBN (1, 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene) shown by following type (**) are mentioned.

[0053]

[Formula 9]



[0054] this invention -- these amines -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use. Especially among the above-mentioned amines, trioctylamine, triethylenetetramine, triethylenediamine, 2-ethyl-4-methylimidazole, etc. are used preferably.

[0055] As for amines, it is desirable to usually use 0.2-2Eq in the amount of 0.3-1.0Eq preferably to 1Eq (one mol of chlorine atoms) of hydrolysis nature chlorine. If that addition effectiveness is hardly seen but the amount of these amines used exceeds 2Eq on the other hand by less than 0.2Eq to 1Eq of hydrolysis nature chlorine, the following side reaction which is not desirable will tend to occur.

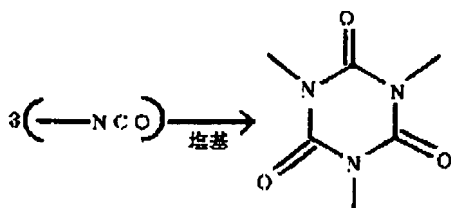
[0056] That is, as compared with the hydrolysis nature chlorine of the amount of above, if there are too many amounts of amines, the inside of a system will become a basic ambient atmosphere remarkably, and the polymerization reaction (generation of the

JP A 9-323968

annular object which consists of three isocyanate compounds by combining this C atom and N atom with N atom of the isocyanate radical which adjoins, respectively, and C atom while the N=C double bond of an isocyanate compound **** and becoming single bond) of the following isocyanate compounds will occur.

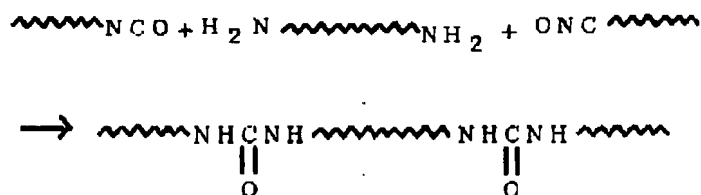
[0057]

[Formula 10]



[0058] Moreover, as compared with the hydrolysis nature chlorine of the amount of above, the 1st class or the amount of secondary amine is following reaction: [0059], when many [too].

[Formula 11]



[0060] The [above-mentioned wavy line part shows parts other than the isocyanate radical of an isocyanate compound (residue), and parts other than the amino group of amines (residue), respectively.] In being that in which is resembled, and urea is made more so much, and an isocyanate compound has C=C association (carbon and carbon double bond), what has two or more C=C association in a molecule by this (above 1, secondary amine) generates, and it becomes the cause of gelation.

[0061] In addition, the number of equivalent of these amines is calculated by the following approaches. That is, one mol of amines calculates the mol number which is N (nitrogen) atom which constitutes this as the number of equivalent.

[0062] For example, in triethylenetetramine: $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, since N atomic number is four pieces (four-mol atom), it is 4Eq. Moreover, in a 2-methyl-4-ethyl imidazole, since N atomic number is two pieces (two-mol atom), it is 2Eq.

[0063] In addition, since amines are used with the epoxy compound on the occasion of purification of an isocyanate compound by this invention contrary to the general anticipation whether it becomes a hydrochloride even if the hydrolysis nature chlorine in rough isocyanate uses amines under such an environment, since most may change to HCl, and the addition effectiveness exists, in this way, the purification

JP A 9-323968

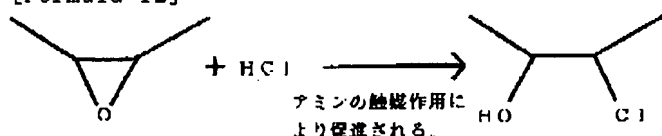
isocyanate compound with which the hydrolysis nature chlorine content was reduced remarkably is obtained.

[0064] Actually, in not using amines on the occasion of purification of an isocyanate compound, there is a limit in reduction of a hydrolysis nature chlorine content, and it is the following (example: although it changes with classes of isocyanate compound) to some extent. For example, in the case of isocyanato ethyl methacrylate, it is very difficult to make it less than [1000ppm%], but On the occasion of purification of an isocyanate compound, by this invention using amines with an epoxy compound such a limitation -- exceeding -- further -- the hydrolysis nature chlorine content in an isocyanate compound -- less than [hydrolysis nature chlorine content:200ppm] in reduction [, for example, a purification isocyanate compound, -- desirable -- up to about 25-50 ppm -- reduction] -- carrying out is possible.

[0065] This is imagined to be for the following reactions to arise for example.

[0066]

[Formula 12]



[0067] Moreover, according to this invention, contrary to the general anticipation that it will have a bad influence on the yield of isocyanate upwards if the 1st class amine or secondary amine tends to react with isocyanate and such a thing is used, and effectiveness will also be lost, it is ** that the distillation yield of the isocyanate compound after removing chlorine to a surprising thing does not receive a bad influence by addition of amines.

[0068] It is convenient, also in order to become low compared with the case where the viscosity of the still residue liquid after distillation moreover does not use amines, and for the handling to turn easy up and to gather the recovery of isocyanate.

[0069] the rough isocyanate compound which contains such hydrolysis nature chlorine in this invention -- 1-5Eq per 1Eq of hydrolysis nature chlorine -- desirable -- the above-mentioned epoxy compound with an amount of 1.5-3Eq and 0.2-2Eq -- desirable -- the above-mentioned amines with an amount of 0.3-1.0Eq -- adding -- warming -- it was made to react with hydrolysis nature chlorine in the bottom, and the purification isocyanate compound has been obtained.

[0070] Reaction temperature is usually set as 40 degrees C - 150 degrees C. In purification of the isocyanate compound which has a polymerization nature double bond especially, it is desirable to set it as the temperature of 40-100 degrees C, and to set it as the temperature of 60-120 degrees C in purification of an isocyanate compound without a polymerization nature double bond.

[0071] Although processing (reaction) time amount is not limited especially since

JP A 9-323968

it seldom affects effectiveness, it is appropriate for it to process for 30 minutes to about 3 hours. In addition, what is necessary is for the boiling point difference of an isocyanate compound, the used epoxy compound to be small, and just to refine by an extract and the other approaches suitable for each compound, when distillation is not employable.

[0072]

[Effect of the Invention] According to the purification approach of the isocyanate compound concerning this invention, the hydrolysis nature chlorine contained in a rough isocyanate compound can be removed easily industrially, without having a bad influence on the yield and quality of an isocyanate compound.

[0073] According to this invention, it is suitable for purification of the isocyanate compound which the removal purification of the hydrolysis nature chlorine in the crude-fat group system isocyanate by which removal of hydrolysis nature chlorine was made difficult can be carried out efficiently conventionally, and has especially a polymerization nature double bond especially.

[0074]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited at all by such example.

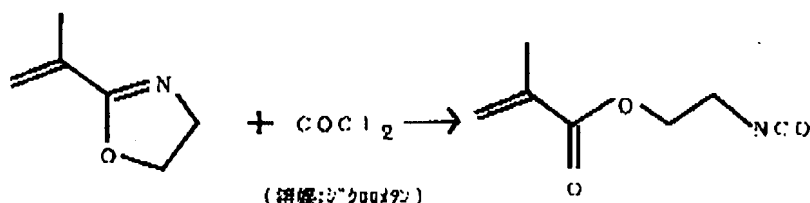
In the example below [assay of a hydrolysis nature chlorine content], and the example of a comparison, rough ***** measured the hydrolysis nature chlorine content in a purification isocyanate compound with the titration using the silver nitrate solution of 1/100 normality, after making the isocyanate compound react with a methanol. The following has an oxirane acid quantum in [assay of oxirane acid quantum in epoxy compound] epoxy compound, and a quantum is carried out.

[0075] That is, an oxirane acid quantum is calculated from the amount of HCl which HCl and the epoxy group in an epoxy compound were made to react, and reacted. HCl / dioxane solution with a 0.2-N concentration of 25ml are added, and the sample of 2-4mg equivalent is made to specifically react at a room temperature for 15 - 30 minutes for 200ml Erlenmeyer flask with ground-in stopper. Subsequently, a flask wall and a plug are washed by 10ml methyl cellosolve, and it titrates with NaOH / ethanol methyl-cellosolve solution of 0.1-N concentration. An oxirane acid quantum is calculated from the difference of this titer and the titer of a blank test. As shown in the [preparation of ** (2-isocyanato ethyl methacrylate)] following type, 2-isopropenyl oxazoline and a phosgene were made to react and ** (2-isocyanato ethyl methacrylate) containing the hydrolysis nature chlorine of a by-product other than 2-isocyanato ethyl methacrylate of the main product shown by the following formula was obtained.

[0076]

[Formula 13]

JP A 9-323968



[0077] (2) a thing, which cool 1l. (solvent) of dichloromethanes at 0 degree C, and dissolved (1):2-isopropenyl oxazoline 1kg in 1.77l. of water into this when explaining in full detail: 2.5l. of NaOH water solutions of concentration was dropped at coincidence thing [which dissolved phosgene 1.35kg in 4l. of dichloromethanes], and (3):35%.

[0078] In the meantime, the temperature in a system was held at 15 degrees C or less. Consequently, reaction mixture was divided into two phases. Subsequently, the dichloromethane phase was isolated preparatively and 1l. of saturation sodium bicarbonate water washed twice. Subsequently, after drying with a sodium sulfate (anhydrous), it distilled and 1.0kg (isocyanato ethyl methacrylate) of ** was obtained.

[0079]

[Example 1] To a fractionating column, a thermometer, an agitator, and a glass reactor with an equipped with the hot bath capacity of 500ml 300g (2-isocyanato ethyl methacrylate / boiling point: 211 degrees C) of ** whose hydrolysis nature chlorine content is 3153 ppm, About 1000 and iodine number:7] Epoxidation fats-and-oils system plasticizer [molecular weight of 6.1% of oxirane oxygen : 14g, After teaching triethylenetetramine (277.4 degrees C of boiling points) 0.91g and heating at 60 degrees C for 2.5 hours, it distilled at about 10 mmHg(s) and 85 degrees C, and about 250g (2-isocyanato ethyl methacrylate) of purification was made to ****.

[0080] 10g (purification) of isocyanate compounds obtained above by the reflux condenser and the Erlenmeyer flask with an equipped with the hot bath capacity of 200ml was taken, 10ml of water and 90ml of methanols were added to this (purification) isocyanate compound, and it was made to flow back for 1 hour. Subsequently, it was 124 ppm, when added the methanol water mixed liquor which washed the reflux condenser inner tube to this mixture, 1ml of further 1:1 nitric acids was added, it titrated with 1 / 100 convention silver nitrate solution and the hydrolysis nature chlorine content was calculated.

[0081]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, when the same processing as an example 1 was performed except having not used triethylenetetramine, the hydrolysis nature chlorine content in a distillate [purification (2-isocyanato ethyl methacrylate)] was 448 ppm.

[0082]

JP A 9-323968

[The example 1 of reference] In the example 1, when the same processing as an example 1 was performed except having used triethylenetetramine in the amount of 0.15g, the hydrolysis nature chlorine content in a distillate [purification (2-isocyanato ethyl methacrylate)] was 401 ppm.

[0083]

[The example 2 of reference] In an example 1, except having used triethylenetetramine in the amount of 2.0g, when the same processing as an example 1 is performed, the temperature in a container began to rise during distillation, and contents have carried out the polymerization.

[0084]

[Example 2] the same equipment as an example 1 -- using -- with an oxirane oxygen [2-isocyanato ethyl methacrylate 300g and 4.7% of oxirane oxygen] of with a hydrolysis nature chlorine content of 498 ppm epoxidation fatty ester plasticizer [-- molecular-weight: -- about 500, iodine number:4] 2.81g, and trioctylamine 0.56g were taught, and reflux (reflux) was carried out under reduced pressure of 10mmHg for 1 hour. Next, when the cock of a fractionating column was changed and about 250g was made to ****, the hydrolysis nature chlorine content in this was 31 ppm.

[0085]

[The example 2 of a comparison] In the example 2, when the same actuation as an example 2 was performed except having not used trioctylamine, the hydrolysis nature chlorine in the obtained distillate was 422 ppm.

[0086]

[Example 3] 2.1g [of plasticizers used in hexamethylene diisocyanate 300g and an example 2 with a hydrolysis nature chlorine content of 366 ppm] and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.1g was taught using the same equipment as an example 1, and it heated at 100 degrees C for 1 hour. Next, it distilled under reduced pressure of 10mmHg(s), and about 250g hexamethylene diisocyanate was obtained. The hydrolysis nature chlorine content in this was 34 ppm.

[0087]

[The example 3 of a comparison] In the example 3, when distilled directly, the hydrolysis nature level of chlorine in the obtained purification hexamethylene diisocyanate was 84 ppm, without using a plasticizer and 2-ethyl-4-methylimidazole.

[0088]

[Example 4] In the example 1, when the same processing as an example 1 was performed except having processed at 70 degrees C, using 2-isocyanato ethyl methacrylate 300g and the 6.5g of the same plasticizers as an example 2 with a hydrolysis nature chlorine content of 1126 ppm, and triethylenediamine 0.25g, the hydrolysis nature chlorine content in a distillate was 118 ppm.

JP A 9-323968

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The purification approach of the isocyanate compound characterized by obtaining the isocyanate compound with which the hydrolysis nature chlorine content was reduced by processing the rough isocyanate compound containing hydrolysis nature chlorine with an epoxy compound under existence of amines.

[Claim 2] Approach according to claim 1 characterized by amines being at least one or more sorts of compounds chosen from among the compound expressed with trialkylamine (however, the carbon numbers of this alkyl group are 4-15.), and the following type [A], and the 2-alkyl-4-alkyl imidazole (however, the carbon numbers of this alkyl group are 1-3 independently, respectively.): $H_2N-(CH_2CH_2NH)_nH$

[A]

(n shows two or more integers among a formula [A].)

[Claim 3] An approach given in any of claims 1-2 characterized by using amines in the amount of 0.2 - 2 double equivalent of hydrolysis nature chlorine they are.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323968

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 265/04		9451 -4H	C 0 7 C 265/04	
263/20		9451 -4H	263/20	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-142681	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月5日	(72) 発明者	松比良 伸也 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電 工株式会社化学品研究所内
		(72) 発明者	堤 達 則 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電 工株式会社川崎工場内
		(72) 発明者	森 川 宏 平 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電 工株式会社化学品研究所内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 イソシアナート化合物の精製方法

(57) 【要約】

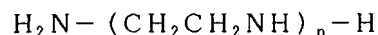
【解決手段】 加水分解性塩素を含有する粗イソシアナート化合物を、アミン類の存在下に、エポキシ化合物にて処理することにより、加水分解性塩素含有量の低減されたイソシアナート化合物を得るイソシアナート化合物の精製方法。該アミン類は、トリアルキルアミン（該アルキル基の炭素数は4～15である）、式 $[H_2N-(CH_2CH_2NH)_n-H]$ (n は2以上の整数) で表される化合物および2-アルキル-4-アルキルイミダゾール（該アルキル基の炭素数は、それぞれ独立に1～3である）のうちから選ばれた少なくとも1種以上の化合物であることが望ましく、またこのアミン類を、加水分解性塩素の0.2～2倍当量の量で用いることが好ましい。

【効果】 塗料、接着剤、成型物等の原料として広く使用されているイソシアナート化合物中の不純物である、加水分解性塩素濃度を著しく低減できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】加水分解性塩素を含有する粗イソシアナート化合物を、アミン類の存在下に、エポキシ化合物にて処理することにより、加水分解性塩素含有量の低減されたイソシアナート化合物を得ることを特徴とするイソシアナート化合物の精製方法。

【請求項2】アミン類が、トリアルキルアミン（但し該



（式[A]中、nは2以上の整数を示す。）。)

【請求項3】アミン類を、加水分解性塩素の0.2～2倍当量の量で用いることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、イソシアナート化合物の精製方法に関し、さらに詳しくは、塗料、接着剤、成型物等の原料として広く使用されているイソシアナート化合物中の不純物である、加水分解性塩素濃度を低減する方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】イソシアナート基は、1級または2級アミノ基、水酸基等の置換基を有する化合物などのように活性水素を持つ化合物との反応性が高く、このイソシアナート基を有する化合物（イソシアナート化合物）は、塗料、接着剤、成形材料等、多くの用途に使用されており、工業上きわめて重要な原料化合物である。

【0003】このイソシアナート化合物は、特殊な例を除き、通常では、1級アミノ基をもつ化合物またはその塩（例：塩酸塩、炭酸塩）と、ホスゲンとの反応により製造される。

【0004】上記のイソシアナート化合物の中で、2-イソシアナートエチルメタクリレートは、2-イソプロペニルオキサゾリンとホスゲンとの反応によっても製造され（特開昭54-5921号公報）、メタクリロイルイソシアナートは、メタクリル酸アミドとオキサリルジクロライドとの反応によって製造することができる[Progress in Organic Coatings, 20 (1992), p. 471]。

【0005】このように、ホスゲン、オキサリルジクロライド等の塩素化合物を用いた反応により製造されたイソシアナート化合物には、通常、不純物として塩素化合物が含まれている。

【0006】このようなイソシアナート化合物の製造時に副生し、一般に「加水分解性塩素」と言われる不純物を含有するイソシアナート化合物（粗イソシアナート化合物、不純物含有イソシアナート化合物ともいう）を、特にウレタン化反応に用いると触媒毒となり、またこのような粗イソシアナート化合物から得られる誘導体を重合反応などに用いると、得られる製品が着色してしまうことがあり、またこのような重合体を電子材料として用いた場合には、得られる電子部品に腐食が発生すること

アルキル基の炭素数は4～15である。）、下記式

[A]で表される化合物および2-アルキル-4-アルキルイミダゾール（但し該アルキル基の炭素数は、それぞれ独立に1～3である。）のうちから選ばれた少なくとも1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の方法：

・・・[A]

があるなど、各種の好ましくない影響が現れる。

【0007】このため、上記イソシアナート化合物中の加水分解性塩素含量を低減する様々な方法が従来より提案されている。例えば、特開昭53-119823号公報には、加水分解性塩素含有イソシアナート化合物と、微細なアルカリ金属炭酸塩とを高温下で長時間混合する方法が開示され、特開昭59-172450号公報には、加水分解性塩素含有イソシアナート化合物に、亜鉛のカルボン酸塩とヒンダードフェノール系抗酸化剤とを添加して加熱処理した後、蒸留する方法が開示され、米国特許3465023号には、水に不溶の溶媒中でイソシアナートを合成した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する方法が開示され、またドイツ特許2249375号には、加水分解性塩素を含有するポリメチレンポリフェニルイソシアナートをエポキシ化合物で処理する方法が開示されている。

【0008】また上記アルカリ金属炭酸塩等の薬剤を用いない方法として、特開昭61-161250号公報には、加水分解性塩素含有イソシアナート化合物を気化させた後、70℃以上の温度で凝縮させることによりイソシアナート化合物を精製する方法が示されている。

【0009】しかしながらこれまでに提案された方法では、加水分解性塩素含量が十分に低減できず、あるいは工業的に実施するには種々の解決すべき問題点が存在し、例えば、上記特開昭53-119823号公報に記載されているように、加水分解性塩素含有イソシアナート化合物と、アルカリ金属炭酸塩とを高温で混合する方法では、処理後のイソシアナート化合物と炭酸塩との分離が困難で、ロスが発生が避けられず、また米国特許3465023号に示されるように、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する方法では、溶媒相と水相との境界に白色の不溶物が析出し、以後の分離操作をやっかいにしたり、装置の汚染の原因になったりするとの問題点がある。また、これらのような方法では、ナトリウムイオンによるイソシアナート化合物の汚染の虞があり、たとえば、このナトリウムイオン含量がppmオーダー（百万分の1）の微量レベルであっても、該イソシアナート化合物を例えば、電子材料に使用する場合には大きな問題となる。

【0010】特に炭素-炭素二重結合をもつイソシアナート化合物を精製する場合には、該イソシアナート化合物同士の重合反応を防止しつつ、加水分解性塩素含量を

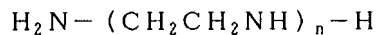
効果的に低減することが求められるが、このような炭素・炭素二重結合含有イソシアナート化合物については、これまでに満足できるような精製方法はなかった。

【0011】米国特許4310688号には、0.21%の加水分解性塩素を含むイソシアナートエチルメタクリレート、塩化メチレン溶液をビスナルエポキシ基含有化合物（例：1,2-ブチレンオキシド）で処理することにより、加水分解性塩素含有量を0.05%に低減できることが示されている。しかしこの方法ではせいぜい数百ppmまで加水分解性塩素含量を低減できるに過ぎず、このような方法で得られた精製イソシアナート化合物は、例えば、上述したような電子材料等の用途に用いるには不充分であった。

【0012】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、粗イソシアナート化合物中に不純物として含まれ、あるいは該イソシアナート化合物に結合している加水分解性塩素を効率よく低減・除去して、高純度のイソシアナート化合物を収率よく得ることができ、しかも工業的に容易に実施可能であるようなイソシアナート化合物の精製方法を提供することを目的としている。

【0013】また、本発明は、従来、加水分解性塩素の除去が困難とされていた脂肪族系イソシアナート化合物



（式[A]中、nは2以上の整数を示す。）

また、本発明では、上記アミン類を、加水分解性塩素の0.2～2倍当量の量で用いることが望ましく、エポキシ化合物は、加水分解性塩素の1～5倍当量で用いることが望ましい。

【0018】このような本発明に係るイソシアナート化合物の精製方法においては、加水分解性塩素が含有されあるいは結合した粗イソシアナート化合物を、触媒としてのアミン類の存在下（共存下）に、エポキシ化合物にて処理しているので、イソシアナート化合物の品質に悪影響を与えることなく、加水分解性塩素含有量の著しく低減されたイソシアナート化合物を、収率よく効率的に得ることができる。しかも、このような精製方法は、工業的に容易に実施可能である。

【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るイソシアナート化合物の精製方法について具体的に説明する。

【0020】本発明に係るイソシアナート化合物の精製方法では、加水分解性塩素が含有されあるいは結合した（本発明では、単に、「加水分解性塩素が含有された」、または「結合した」ともいう）粗イソシアナート化合物を、アミン類の存在下に、エポキシ化合物にて処理することにより、加水分解性塩素含有量の低減されたイソシアナート化合物を得ている。

〔粗イソシアナート化合物〕本発明において精製に供さ

の精製に好適であり、特に重合性二重結合をもった脂肪族系イソシアナート化合物の精製に好適であるようなイソシアナート化合物の精製方法を提供することを目的としている。

【0014】

【発明の概要】本発明に係るイソシアナート化合物の精製方法では、加水分解性塩素が含有され（あるいは結合し）た粗イソシアナート化合物を、アミン類の存在下に、エポキシ化合物にて処理することにより、加水分解性塩素含有量の低減されたイソシアナート化合物を得ることを特徴としている。

【0015】本発明の好ましい態様においては、上記イソシアナート化合物は、脂肪族炭素に結合しているイソシアナート基を有することが望ましく、また炭素・炭素間二重結合を有することが望ましい。

【0016】本発明の好ましい態様においては、上記アミン類は、トリアルキルアミン（但し該アルキル基の炭素数は4～15である。）、下記式[A]で表される化合物および2-アルキル-4-アルキルイミダゾール（但し該アルキル基の炭素数は、それぞれ独立に1～3である。）のうちから選ばれた少なくとも1種以上の化合物であることが望ましい。

【0017】



れる粗イソシアナート化合物には、分離除去すべき加水分解性塩素が含有されあるいは結合している。このような粗イソシアナート化合物中のイソシアナート化合物としては、分子中にイソシアナート基（ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ）を有する限り特に限定されず、さらに脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エステル結合、スルホニル基等を有していてもよい。

【0021】このような粗イソシアナート化合物としては、例えば、前述したように、

①：メタクリル酸-2-アミノエチルエステル塩酸塩または2-イソプロピルオキサゾリンと、ホスゲンとの反応によって得られ、加水分解性塩素が結合した2-イソシアナートエチルメタクリレート、

②：メタクリル酸アミドとオキサリルジクロライドとの反応によって得られ、加水分解性塩素が結合したメタクリロイルイソシアナート等の他、

③：芳香族アミン（例：アニリン）またはその塩酸塩にホスゲンを作用させることにより得られる加水分解性塩素が結合したフェニルイソシアナート、

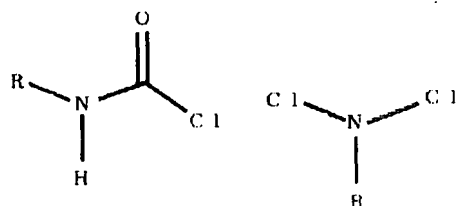
④：脂肪族アミン（例：イソホロンジアミン）の塩酸塩にホスゲンを作用させることにより得られる加水分解性塩素が結合した脂肪族ジイソシアナート、などが挙げられる。

【0022】このような粗イソシアナート化合物において、加水分解性塩素は、例えば、J I S K 1556

「トリレンジイソシアネート試験方法」の5、7に記載されているように、粗イソシアナート化合物をメタノールで処理した後、硝酸銀溶液を用いて電位差滴定したときに定量される塩素として定義されるもので、単一の化合物ではなく、例としては、イソシアナート化合物を $R-NCO$ と表す場合、以下のような形で存在している可能性が考えられるが、その詳細は不明である。

【0023】

【化1】



【0024】本発明に係るイソシアナート化合物の精製方法は、特に上記①、②に示すような炭素・炭素二重結合（不飽和結合）を有するイソシアナート化合物の精製に好適であり、またイソシアナート化合物としては、イソシアナート基には脂肪族炭化水素基が結合しているもの（例：2-イソシアナートエチルメタクリレート）が好適である。このような粗イソシアナート化合物中の加水分解性塩素含量には、特に限定はないが、できるだけその加水分解性塩素量が少ないものが好ましく、例えば、処理すべき粗イソシアナート化合物中に加水分解性塩素が20～20,000（2万）ppm、好ましくは100～5,000ppm程度の量で含まれているものが用いられる。

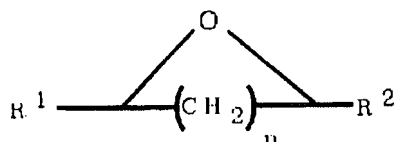
【エポキシ化合物】エポキシ化合物としては、該エポキシ化合物と、精製して得られるイソシアナート化合物との沸点差がより大きいものが、後述する分離精製の際に有利であり、通常、その沸点差が5℃以上、好ましくは20℃以上であることが望ましい。

【0025】エポキシ化合物としては、分子内にエポキシ基を有する限り特に限定されず、例えば、脂肪族または脂環族アルキレンオキシド、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化グリセリド等が挙げられる。また該エポキシ化合物物の性状は、常温（20℃）において液状、固体の何れであってもよい。

【0026】脂肪族アルキレンオキシドとしては、下記式【B】：

【0027】

【化2】



.....【B】

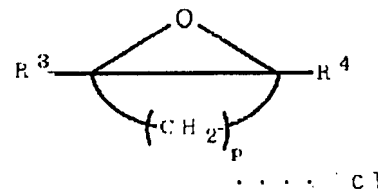
【0028】【式【B】中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立

に水素原子、炭素数1～10程度のアシル基を示し、 n は、0～2程度の整数を示す。】で示され、具体的には、エチレンオキシド（ $R^1=R^2=H$ 、 $n=0$ ）、トリメチレンオキシド（ $R^1=R^2=H$ 、 $n=1$ ）、ブチレンオキシド（ $R^1=R^2=CH_3$ 、 $n=0$ ）等が挙げられる。

【0029】脂環族アルキレンオキシドとしては、下記式【C】：

【0030】

【化3】

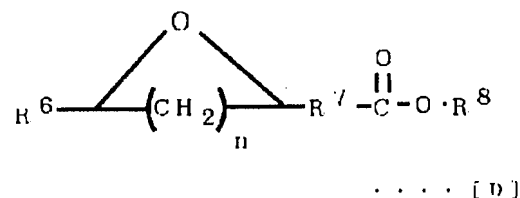


【0031】【式【C】中、 R^3 、 R^4 は、水素原子、炭素数1～10程度のアシル基を示し、互いに同一でも、異なってもよく、 p は、1～6程度の整数を示す。】で示され、具体的には、例えば、シクロヘキセンオキシド（ $R^3=R^4=H$ 、 $p=4$ ）、シクロペンテンオキシド（ $R^3=R^4=H$ 、 $p=3$ ）等が挙げられる。

【0032】エポキシ化脂肪酸エステルとしては、下記式【D】：

【0033】

【化4】



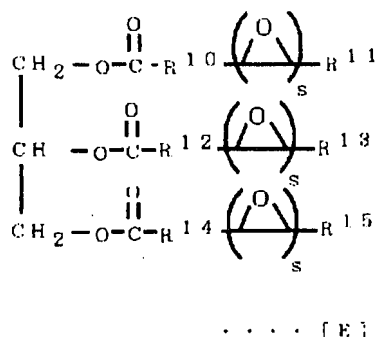
.....【D】

【0034】【式【D】中、 R^6 は、水素原子、あるいは分岐を有していてもよい、炭素数1～15程度の飽和あるいは不飽和の鎖状炭化水素基を示し、 R^7 は、エーテル結合（-O-）を有していてもよい、炭素数1～15程度の飽和あるいは不飽和の鎖状炭化水素基を示し、 R^8 は、炭素数1～10程度の飽和あるいは不飽和の鎖状炭化水素基を示し、 n は0～6程度の整数を示す。】で示され、具体的には、例えば、エポキシ化ステアリン酸アルキル（ $R^6=CH_3(CH_2)_7$ 、 $R^7=(CH_2)_7$ 、 $R^8=$ アルキル基、 $n=0$ ）等、分子量400～500程度のエポキシ化脂肪酸エステルが挙げられる。

【0035】エポキシ化トリグリセリドとしては、下記式【E】：

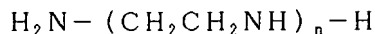
【0036】

【化5】



【0037】[式[E]中、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{14} は、それぞれ独立にエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15程度の不飽和結合を有していてもよい(分岐)鎖状炭化水素結合を示し、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} は、それぞれ独立に炭素数1～10程度の飽和あるいは不飽和の(分岐)鎖状炭化水素基を示す。 s は、それぞれ独立に0または1を示し、3個の s のうち少なくとも1個は、1を示す。]で示され、具体的には、例えば、大豆油、綿実油等の油脂を、酢酸、ギ酸等の溶媒中で酸触媒の存在下に過酸化水素水を滴下して得られるエポキシ化トリグリセリド[分子量：約500～1500、ヨウ素価：2～14、オキシラン酸素量：2～15%程度のもの]が挙げられる。

【0038】なお、エポキシ化合物中のオキシラン酸素量は、エポキシ化合物を既知量の塩化水素と反応させたのち、過剰分をアルカリ標準液で滴定し、滴定量をブラ

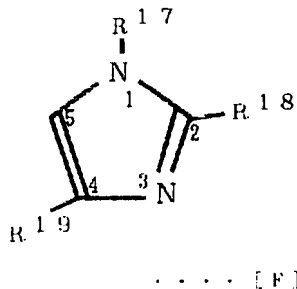


[式[A]中、 n は2以上の整数、好ましくは2～4の整数を示す。]で示され、具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン($n=3$)等が挙げられる。

【0044】2級アミン(環状)としては、例えば下記式[F]($R^{17}=\text{H}$)、3級アミン(環状)としては、例えば、下記式[F]($R^{17}\neq\text{H}$)：

【0045】

【化6】



【0046】[式[F]中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～20、好ましくは1～3程度の鎖状または分岐状アルキル基、シアノエチル基、アミノエチル基、シアノエチルアミノエチル基、トリメリテート基、ジアミノトリアジニルエチル基、ベンジル基、フェニル基等を示す。]で示され、具体的には、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-エチル-

シク値と比較することにより定量される。

【0039】本発明では、これらのエポキシ化合物を1種または2種以上組み合わせて用いることができる。上記のエポキシ化合物のうちでは、エポキシ化脂肪酸エステル[D]、エポキシ化トリグリセリド[E]が好ましく用いられる。

【0040】エポキシ化合物は、加水分解性塩素1当量(塩素原子1モル)あたり、1～5当量、好ましくは1.5～3当量の量で用いられることが望ましい。エポキシ化合物の使用量が加水分解性塩素1当量当たり1当量未満では、粗イソシアナート化合物中の加水分解性塩素を効率よく充分に除去できず、その効果は小さく、また5当量を超える量で用いても、それ以上添加効果は上がらず、不経済となる。

【0041】なお、エポキシ化合物の当量数は、該エポキシ化合物中に含有される、エポキシ基を構成している酸素原子(オキシラン酸素)のモル数を、その当量数として計算する。

【0042】[アミン類]アミン類としては、1級、2級、3級の各アミンの何れでもよく、また鎖状、分岐状でも環状でもよく、また鎖状アミン類では脂環、芳香環構造を有していてもよく、アミノ基は1個でも複数個有していてもよいが、本発明では、それぞれ下記[A]～[VIII]に示すようなものが好ましく用いられる。

【0043】1級アミンとしては、例えば下記式[A]：

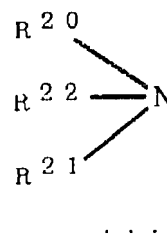


2-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2, 4-ジエチルイミダゾール、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられ、好ましくは2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-エチル-2-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2, 4-ジエチルイミダゾールが用いられる。

【0047】また、3級アミン(鎖状)としては、例えば下記式[G]：

【0048】

【化7】



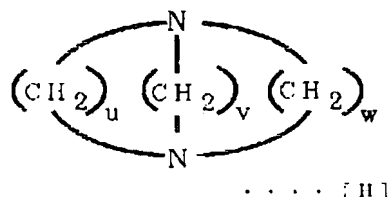
【0049】[式[G]中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立に炭素数1～20、好ましくは4～15程度の鎖状または分岐状アルキル基を示し、好ましくは R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} は全て同一の基である。]で示され、具体的

には、例えば、トリオクチルアミン (R^{20} , R^{21} , R^{22} = C_8H_{15} 基)、トリエチルアミン (R^{20} , R^{21} , R^{22} = C_2H_5 基)、トリ n -ブチルアミン (R^{20} , R^{21} , R^{22} = n - C_4H_9 基) 等が挙げられる。

【0050】また3級アミン(環状)としては、例えば、下記式[H]：

【0051】

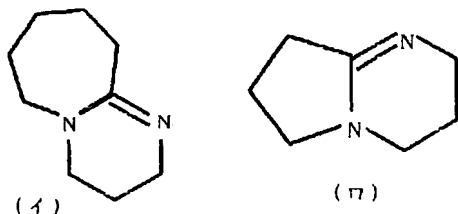
【化8】



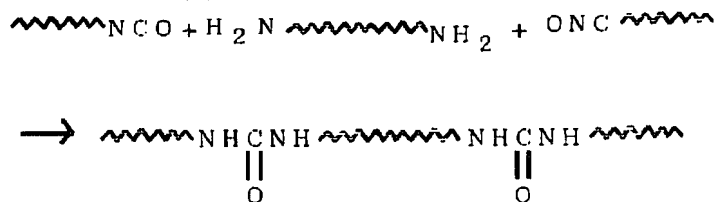
【0052】[式[H]中、 u 、 v 、 w は、それぞれ独立に1～5、好ましくは1～3程度の整数を示し、好ましくは u 、 v 、 w は全て同一の数である。]で示され、具体的には、例えば、トリエチレンジアミン(u 、 v 、 w = 2 : 1、4-ジアザビシクロ[2.2.0]オクタン)等の他に、下記式(イ)で示されるDBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、下記式(ロ)で示されるDBN(1,5-ジアザビシクロ[4.3.0] 5 ノネン)などが挙げられる。

【0053】

【化9】



【0054】本発明では、これらのアミン類は、1種ま



【0060】[上記波線部分は、それぞれイソシアナート化合物のイソシアネート基以外の部分(残基)、アミン類のアミノ基以外の部分(残基)を示す。]により、ウレアが多量にでき、またイソシアナート化合物が、 $C=C$ 結合(炭素・炭素二重結合)をもつものである場合には、これ(上記1,2級アミン)により分子中に $C=C$ 結合を複数個有するものが生成し、ゲル化の原因となる。

【0061】なお、このアミン類の当量数は以下の方法で計算する。すなわち、アミン類1モルは、これを構成しているN(窒素)原子のモル数をその当量数として計

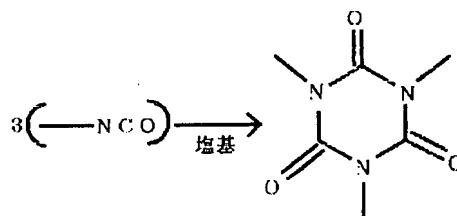
たは2種以上組み合わせて用いることができる。上記のアミン類の内では、特にトリオクチルアミン、トリエチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が好ましく用いられる。

【0055】アミン類は、加水分解性塩素1当量(塩素原子1モル)に対し、通常、0.2～2当量、好ましくは0.3～1.0当量の量で用いられることが望ましい。このアミン類の使用量が、加水分解性塩素1当量に対して0.2当量未満では、殆どその添加効果は見られず、一方2当量を超えると好ましくない下記のような副反応が起こりやすい。

【0056】すなわち、上記量の加水分解性塩素に比してアミン量が多すぎると、系内が著しく塩基性雰囲気になり、下記のようなイソシアナート化合物の重合反応(イソシアナート化合物の $N=C$ 二重結合が解裂し単結合となるとともに、このC原子、N原子は、それぞれ隣接するイソシアネート基のN原子、C原子と結合することにより、3個のイソシアナート化合物からなる環状物の生成)が起こってしまう。

【0057】

【化10】



【0058】また、1級または2級アミン量が、上記量の加水分解性塩素に比して多過ぎると、下記のような反応：

【0059】

【化11】

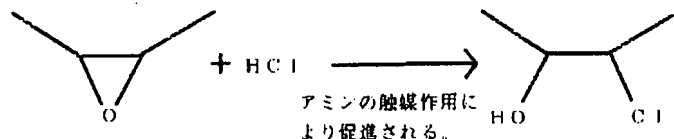
算する。

【0062】例えば、トリエチレンテトラミン： $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ では、N原子数は4個(4モル原子)であるから4当量である。また、2-メチル-4-エチルイミダゾールでは、N原子数は2個(2モル原子)であるから2当量である。

【0063】なお、粗イソシアナート中の加水分解性塩素は大部分が HCl に変化しうるので、このような環境下でアミン類を用いても塩酸塩になってしまい、その添加効果はないのではないかとの方の予想に反して、本

発明では、このようにイソシアナート化合物の精製に際して、エポキシ化合物とともにアミン類を用いているので、加水分解性塩素含量が著しく低減された精製イソシアナート化合物が得られている。

【0064】現に、イソシアナート化合物の精製に際してアミン類を用いない場合には、加水分解性塩素含量の減少には限度があり、ある程度以下（例：イソシアナート化合物の種類により異なるが、例えばイソシアナートエチルメタクリレートの場合、1000ppm以下）にすることは極めて困難であるが、イソシアナート化合物



【0067】また1級アミンまたは2級アミンは、イソシアナートと反応しやすく、このようなものを用いると、イソシアナートの収量に悪影響を及ぼす上に、効果もなくなってしまうであろうとの大方の予想に反して、本発明によれば、驚くべきことに塩素を除去した後のイソシアナート化合物の蒸留収率は、アミン類の添加により悪影響を受けないことが明らかとなっている。

【0068】その上に、蒸留後の釜残液の粘度がアミン類を用いない場合に比べて低くなり、その取り扱いが容易になる上に、イソシアナートの回収率を上げるためにも好都合となっている。

【0069】本発明では、このような加水分解性塩素を含有している粗イソシアナート化合物に、加水分解性塩素1当量あたり、1～5当量、好ましくは1.5～3当量の量の上記エポキシ化合物と、0.2～2当量、好ましくは0.3～1.0当量の量の上記アミン類とを加え、加温下で加水分解性塩素と反応させて、精製イソシアナート化合物を得ている。

【0070】反応温度は通常、40℃～150℃に設定される。特に、重合性二重結合をもつイソシアナート化合物の精製の場合には、40～100℃の温度に設定し、重合性二重結合を持たないイソシアナート化合物の精製の場合には、60～120℃の温度に設定することが好ましい。

【0071】処理（反応）時間は、あまり効果に影響を与えないので特に限定されないが、30分～3時間程度処理することが適当である。なお、イソシアナート化合物と、用いられたエポキシ化合物等との沸点差が小さく、蒸留法を採用できない場合等には、抽出、その他各化合物に適した方法で精製すればよい。

【0072】

【発明の効果】本発明に係るイソシアナート化合物の精製方法によれば、粗イソシアナート化合物中に含まれる加水分解性塩素を、イソシアナート化合物の収率や品質に悪影響を与えることなく、工業的に容易に除去でき

る。の精製に際して、エポキシ化合物と共にアミン類を用いた本発明では、このような限界を超えてさらにイソシアナート化合物中の加水分解性塩素含量を低減〔例えば精製イソシアナート化合物中の加水分解性塩素含量：200ppm以下、好ましくは25～50ppm程度まで低減〕させることが可能となっている。

【0065】これは、例えば、下記のような反応が生じるためであろうと推察される。

【0066】

【化12】

る。

【0073】本発明によれば、特に、従来、加水分解性塩素の除去が困難とされていた粗脂肪族系イソシアナート中の加水分解性塩素を効率よく除去精製でき、特に重合性二重結合を有するイソシアナート化合物の精製に好適である。

【0074】

【実施例】以下、本発明について、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが本発明は、このような実施例により何等限定されるものではない。

〔加水分解性塩素含量の定量法〕以下の実施例、比較例において、粗あるいは精製イソシアナート化合物中の加水分解性塩素含量は、イソシアナート化合物をメタノールと反応させた後、1/100規定濃度の硝酸銀溶液を用いた滴定にて測定した。

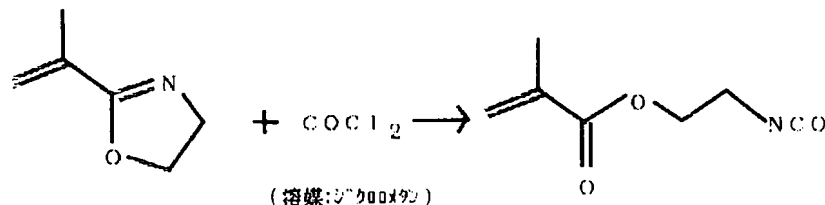
〔エポキシ化合物中のオキシラン酸素量の定量法〕エポキシ化合物中のオキシラン酸素量は、以下のようして定量される。

【0075】すなわち、HClと、エポキシ化合物中のエポキシ基とを反応させて、反応したHClの量からオキシラン酸素量を求める。具体的には、2～4mg当量の試料を200ml共栓付き三角フラスコにとり、25mlの0.2N濃度のHCl/ジオキサン溶液を加え、15～30分間室温で反応させる。次いで、10mlのメチルセロソルブでフラスコ内壁、栓を洗い、0.1N濃度のNaOH/エタノール・メチルセロソルブ溶液で滴定する。この滴定値とブランクテストの滴定値との差からオキシラン酸素量を計算する。

〔粗（2-イソシアナートエチルメタクリレート）の調製〕下記式に示すように、2-イソプロパニルオキサゾリンとホスゲンとを反応させて、下記式で示される主生成物の2-イソシアナートエチルメタクリレートの他に副生成物の加水分解性塩素を含有する粗（2-イソシアナートエチルメタクリレート）を得た。

【0076】

【化13】



【0077】詳説すれば、ジクロロメタン(溶媒)1リットルを0℃に冷却しておき、この中に、(1):2-イソプロペニルオキサゾリン1kgを水1.77リットルに溶解したもの、(2):ホスゲン1.35kgをジクロロメタン4リットルに溶解したもの、および(3):35%濃度のNaOH水溶液2.5リットルを同時に滴下した。

【0078】この間、系内の温度を15℃以下に保持した。その結果、反応液は、2相に分離した。次いで、ジクロロメタン相を分取し、飽和重曹水1リットルで2回洗浄した。次いで、硫酸ナトリウム(無水)にて乾燥した後、蒸留して、粗(イソシアナトエチルメタクリレート)1.0kgを得た。

【0079】

【実施例1】分溜管、温度計、攪拌機、加熱浴を備えた容量500ミリリットルのガラス製反応器に、加水分解性塩素含量が3153ppmの粗(2-イソシアナトエチルメタクリレート/沸点:211℃)300g、オキシラン酸素6.1%のエポキシ化油脂系可塑剤[分子量:約1000、ヨウ素価:7]を14g、トリエチレンテトラミン(沸点277.4℃)0.91gを仕込み、60℃で2.5時間加熱した後、約10mmHg、85℃で蒸留し、精製(2-イソシアナトエチルメタクリレート)約250gを溜出させた。

【0080】還流冷却器、加熱浴を備えた容量200ミリリットルの三角フラスコに上記で得られた(精製)イソシアナート化合物10gをとり、この(精製)イソシアナート化合物に水10ミリリットル、メタノール90ミリリットルを加え、1時間還流させた。次いで、この混合物に、還流冷却器内管を洗ったメタノール水混合液を加え、さらに1:1硝酸を1ml加えて1/100規定硝酸銀溶液で滴定し、加水分解性塩素含量を求めたところ、124ppmであった。

【0081】

【比較例1】実施例1において、トリエチレンテトラミンを用いなかった以外は実施例1と同様の処理を行ったところ、溜出物[精製(2-イソシアナトエチルメタクリレート)]中の加水分解性塩素含量は448ppmであった。

【0082】

【参考例1】実施例1において、トリエチレンテトラミンを0.15gの量で用いた以外は実施例1と同様の処理を行ったところ、溜出物[精製(2-イソシアナトエ

チルメタクリレート)]中の加水分解性塩素含量は401ppmであった。

【0083】

【参考例2】実施例1において、トリエチレンテトラミンを2.0gの量で用いた以外は実施例1と同様の処理を行ったところ、蒸留中に容器内の温度が上昇し始め、内容物が重合してしまった。

【0084】

【実施例2】実施例1と同じ装置を用い、加水分解性塩素含有量498ppmの2-イソシアナトエチルメタクリレート300g、オキシラン酸素4.7%のエポキシ化脂肪酸エステル系可塑剤[分子量:約500、ヨウ素価:4]2.81g、およびトリオクチルアミン0.56gを仕込み、10mmHgの減圧下で1時間還流(reflux)させた。次に分溜管のコックを切り替え、約250gを溜出させたところ、この中の加水分解性塩素含量は31ppmであった。

【0085】

【比較例2】実施例2において、トリオクチルアミンを用いなかった以外は実施例2と同様の処理を行ったところ、得られた溜出物中の加水分解性塩素は422ppmであった。

【0086】

【実施例3】実施例1と同じ装置を用い、加水分解性塩素含有量366ppmのヘキサメチレンジイソシアナート300g、実施例2で用いた可塑剤2.1g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1gを仕込み、100℃で1時間加熱した。次に10mmHgの減圧下で蒸留し、約250gのヘキサメチレンジイソシアナートを得た。この中の加水分解性塩素含有量は34ppmであった。

【0087】

【比較例3】実施例3において、可塑剤および2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いないで、直接蒸留したところ、得られた精製ヘキサメチレンジイソシアナート中の加水分解性塩素濃度は84ppmであった。

【0088】

【実施例4】実施例1において、加水分解性塩素含有量1126ppmの2-イソシアナトエチルメタクリレート300g、実施例2と同じ可塑剤6.5g、トリエチレンジアミンを0.25g用い、70℃で処理した以外は、実施例1と同様の処理を行ったところ、溜出物中の加水分解性塩素含量は118ppmであった。